

El plástico como bien de interés cultural (I)

Aproximación a la historia y composición de los plásticos de moldeo naturales y artificiales

Silvia García Fernández-Villa

Margarita San Andrés Moya

*Departamento de Pintura-Restauración
Facultad de Bellas Artes*

Universidad Complutense de Madrid

Resumen

En la actualidad muchas de las colecciones etnográficas e históricas (especialmente aquéllas constituidas por piezas de los siglos XIX y XX) incluyen una cantidad importante de materiales plásticos de moldeo, que presenta una problemática nueva y muy específica. Frecuentemente, este tipo de piezas plantean problemas de datación, identificación y otros muchos relacionados con su correcta conservación. En este artículo se recogen los datos cronológicos relacionados con las fechas de patente y comercialización de los principales materiales plásticos de moldeo tanto naturales como artificiales, así como una aproximación a la documentación histórica original de la época; el conjunto de esta información aporta un mayor conocimiento de la difusión y funcionalidad que han tenido este tipo de materiales. Así mismo, también se señalan los principales mecanismos de degradación, y las líneas generales de actuación que deben ser consideradas para mantener estas piezas en un correcto estado de conservación.

Palabras clave

Materiales plásticos / Materiales orgánicos / Etnografía / Materias de moldeo / Plásticos naturales / Plásticos artificiales

INTRODUCCIÓN

La aparición de los materiales plásticos artificiales y sintéticos tiene un origen muy reciente, aunque ya ha modificado la vida de toda nuestra civilización. En la actualidad, este tipo de plásticos constituyen la base de importantísimas colecciones de carácter etnográfico, donde se exhiben los objetos que forman parte de la cultura y vida cotidiana de nuestra era. Estas colecciones recogen objetos fabricados con plásticos artificiales y sintéticos procedentes de diferentes ámbitos, como pueden ser las artes decorativas, los textiles históricos o los objetos propios de la industria aeronáutica y espacial. En este contexto también hay que incluir los primeros materiales utilizados en la obtención de películas fotográficas y cinematográficas. A conservadores y restauradores se les plantea, por tanto, una problemática específica que incluye aspectos tales como la necesidad de una correcta identificación del material (que define los posteriores tratamientos de conservación), la catalogación de las piezas y el control de condiciones ambientales en las que éstas deben mantenerse.

A partir de la década de los años 20 el término *plástico* se ha utilizado mayoritariamente para describir aquellos materiales de origen sintético o artificial que son fácilmente modelados, y que resultan especialmente apropiados para la elaboración de objetos y herramientas, tanto de uso cotidiano como de inte-

rés en diversas tecnologías e industrias. Los plásticos modernos, mayoritariamente, se obtienen a partir de monómeros mediante un proceso de polimerización; es decir se trata de polímeros de *origen sintético*. Sin embargo, los polímeros de origen natural, también denominados *biopolímeros*, fueron conocidos desde la antigüedad y han sido ampliamente utilizados a lo largo de la historia; tal es el caso de la madera, papel, seda, cuero, pergamino, ámbar y carey.

En realidad, los materiales que fundaron la industria moderna de los plásticos fueron los *polímeros artificiales* (biopolímeros modificados químicamente); en su momento, su obtención tuvo como objetivo fundamental lograr materiales de características y aspecto similares a las de los polímeros naturales, y que al mismo tiempo resultaran más económicos. Sin embargo, años más tarde, los avances experimentados en la síntesis de polímeros dio lugar a la obtención de nuevos materiales con características tales que en muchos aspectos superaron a las de sus antecesores.

El auge de estos materiales no es ajeno al panorama histórico y económico de nuestra época. Entre los factores más destacados que favorecieron la extensión de su uso, encontramos las investigaciones llevadas a cabo para encontrar sustitutos de ciertos materiales de alto coste como podían ser el marfil, el cuerno y el ámbar. De hecho, los primeros objetos realizados con materiales plásticos artificiales y sintéticos pretendían imitar las características y acabados de estos materiales. Sin embargo, años más tarde ya habían adquirido una autonomía estética propia.

A este hecho se suma la falta de disponibilidad de algunos de estos materiales naturales en determinados momentos históricos; es el caso, por ejemplo, de la escasez de *caucho* provocada por la invasión de Malasia (el mayor productor mundial de caucho natural) por parte de las tropas japonesas en 1941, circunstancia que provocó la necesidad de sintetizar nuevos materiales plásticos como el PVC (*polícloruro de vinilo*) o los diversos *cauchos sintéticos* también conocidos como *elastómeros sintéticos*. A su vez, el periodo entre las dos guerras mundiales fue especialmente productivo para la investigación, desarrollo y mejora de los mismos, debido a las nuevas necesidades en el ámbito militar y de las comunicaciones; la respuesta a esta demanda fueron, por ejemplo, las nuevas fibras para fabricación de paracaídas (*poliamidas*) o recubrimientos de cableado submarino (*gutapercha sintética*).

Muchos son los ejemplos de la importancia que la correcta conservación de estos materiales tiene para mantener el legado histórico de nuestro tiempo. Unos de ellos es el caso de los registros de carácter sonoro o visual, algunos de los cuales resultan de gran interés histórico y documental; dentro de este grupo se encuentran desde las primeras películas cinematográficas fabricadas con *celuloide*, los antiguos discos de gramófono de *baquelita* y posteriormente de polímeros de *vinilo*, hasta materiales empleados en la actualidad, co-

mo los utilizados en la fabricación de los CD (*compact disc*) o DVD (*digital video disc*), fabricados a partir de *policarbonato*. Este tipo de materiales orgánicos presenta graves dificultades de conservación y lectura, que en ocasiones sólo se solventan con sucesivos procesos de copia y transferencia de los mismos a las nuevas alternativas que ofrece la tecnología propia de cada momento (actualmente mediante la copia en sistemas digitales).

Este comportamiento es debido a que a pesar de su aparente inalterabilidad, los plásticos se deterioran en un grado similar a otros materiales orgánicos naturales, y puesto que constituyen un gran testimonio histórico y artístico de nuestra época, es necesario que sean conservados para futuras generaciones.

MATERIALES PLÁSTICOS DE ORIGEN NATURAL

Como ya se ha indicado, existen ciertos materiales de origen natural (animal o vegetal) que tienen estructura polimérica y presentan la propiedad de poder ser modelados, por lo que pueden ser denominados *plásticos de origen natural*. Dentro de los de origen animal se encuentran el *cuerno*, el *carey* y la *goma laca* o *shellac*, y en cuanto a los de origen vegetal, el *ámbar*, el *caucho natural* y la *gutapercha*.

Dentro de este mismo grupo de materiales plásticos se incluirían aquéllos que se obtienen por mezcla de diferentes componentes, todos ellos de origen natural; a este grupo pertenecen el *papel maché*, el *bois durci*, el *linóleo* y los *plásticos de moldeado en frío* o *bituminosos*. Todos ellos presentan como característica común la presencia de un material de carga (tal como serrín o papel) y de un aglutinante orgánico de origen natural.

Cuerno

El primer material modelado a escala comercial fue el *cuerno*; se utilizaba cuerno de buey o también pezuñas de animales. Se trata de un material proteico, constituido principalmente por la proteína *queratina*. Aunque el labrado del cuerno es una artesanía extremadamente antigua, empezó a ser utilizado como material de moldeado por John Osborn en 1626 y John O'Brisset entre 1705 y 1727 para modelar medallones y tabaqueras, sustituyendo así a los objetos tallados manualmente con el consiguiente ahorro en el tiempo de manufactura. La descripción del método para modelar el cuerno se detalla en la Enciclopedia de Diderot (DIDEROT, 1753; pp. 245-247). Para el desarrollo de este proceso, el cuerno debía ser previamente reblandecido por tratamiento en agua a ebullición, o bien por tratamiento con una disolución alcalina, y posteriormente era modelado bajo presión. Entre otros objetos, se ha utilizado también, y hasta la actualidad, para modelar peines y botones.

Carey

El *carey* es otro de los materiales poliméricos naturales más apreciados y, al igual que el *cuerno*, está compuesto principalmente por la proteína *queratina*. Se extrae de la tortuga *Hawkesbill*, cuyo caparazón presenta placas con dimensiones de hasta 20 ó 30 cm. que pueden ser laminadas con calor y presión, y posteriormente presionadas y modeladas. Los romanos de las clases sociales más altas utilizaban el *carey* en la fabricación de muebles (como chapado) y desde el s. XVIII ha sido aplicado para el troquelado de muebles y para la fabricación de artículos de tocador y joyas (NEWPORT, 1976; p. 3).

Goma laca

La *goma laca*, también conocida como *shellac*, es una resina de origen animal extraída del recubrimiento protector secretado por los insectos de la familia *Coccidae*, que viven parasitariamente en un árbol que crece en la India y Asia meridional (*Butea frondosa*). Sus disoluciones proporcionan películas brillantes y adhesivas, y constituyen la base del denominado "pulimento francés". Los barnices de *goma laca* han sido también utilizados para el aislamiento eléctrico en motores, así como en multitud de objetos moldeados y en la composición de tintas litográficas y lacres (CHAILLEY, 1913; p. 439).

Hasta después de la segunda guerra mundial, fue muy empleado como material de moldeo y laminado, así como aglutinante de otros materiales de moldeo; a este respecto, ha sido utilizado mezclado con una gran variedad de cargas tales como mica, vidrio, caucho, cerámica, pizarra, pasta de madera y también laminado con papel. Durante la década de 1850, fue empleado en EEUU como material de moldeo termoplástico, mezclado con serrín y otras cargas. Estas mezclas presentaban una excelente fidelidad en el moldeo y aquéllas que contenían cargas minerales tales como el polvo de pizarra, entre 1880 y 1930, se utilizaron en la fabricación de discos de gramófono de 78 rpm. A partir de 1930 fue sustituido por la *baquelita* y en 1948 (con la llegada de los discos long-play de 45 rpm. y 33 rpm.) por sistemas basados en polímeros vinílicos.

Los barnices de *shellac* presentan un mal comportamiento frente a la humedad, mientras que los materiales moldeados presentan un comportamiento mejor, ya que durante la operación de moldeo con temperatura, se producen reacciones de entrecruzamiento. En el caso de estos últimos, no parecen verse afectados por niveles de humedad atmosférica moderados, aunque la exposición a una iluminación fuerte ocasiona un oscurecimiento gradual del material.

En términos generales, la *goma laca* no sufre ataque biológico. Debido a su baja temperatura de reblandecimiento (40°C) se recomienda su almacenaje a temperaturas inferiores a 18°C para evitar deformaciones en el material; así mismo, se aconseja una humedad relativa del 60%.

Caucho natural

El *caucho natural* es un polímero hidrocarbonado —*cis-1,4 poliisopreno*— de origen vegetal¹. Este polímero, de gran importancia industrial, se obtiene por coagulación del *látex*, dispersión acuosa que contiene un 25-40% de poliisopreno. El árbol más importante del que se extrae este producto es el *Hevea Brasilensis*, conocido vulgarmente como árbol del caucho de Pará, originario de las selvas tropicales del Amazonas; actualmente existen importantes plantaciones en el sudeste de Asia, especialmente en Malasia e Indonesia.

Era sobradamente conocido por los Mayas y Aztecas (s.VI a.C.), que lo utilizaban en múltiples aplicaciones. Empleaban el caucho en la elaboración de pelotas con las que jugaban haciéndolas botar a gran altura; también lo usaban para impermeabilizar las suelas del calzado, como recubrimiento de tejidos y en la fabricación de pequeñas esculturas.

Fue traído a Europa por Colón y a finales del s. XVIII empezó a ser utilizado como goma de borrar. En 1770 el químico inglés J. Priestly popularizó esta aplicación, si bien las gomas obtenidas a partir de caucho sin tratar resultaban excesivamente duras y dañaban el papel². En este mismo año se divulga su uso también en Francia, y Valmont de Bomare lo recoge en su *Dictionnaire d'Histoire Naturelle* (original del año 1770) de la siguiente manera (FIGUIER, 1873; p.552):

"Se nos ha mostrado una nueva propiedad de la resina elástica [*caucho natural*] conocida hace tiempo en Inglaterra; ésta puede sustituir a la miga de pan para borrar los trazos realizados sobre el papel mediante lápiz negro de Inglaterra, que es el malibdeno ; nosotros lo hemos comprobado y hoy todos los dibujantes lo utilizan".

En el s. XIX se intenta popularizar el uso de prendas de vestir impermeabilizadas con caucho que, debido a los inconvenientes que presentaban, no tuvieron demasiado éxito. En 1823 el escocés Mackintosh patenta el método de obtención de tejidos engomados; el sistema consistía en aplicar entre dos telas una película de caucho previamente disuelto en nafta. El producto obtenido presentaba las típicas características del caucho natural; es decir, se volvía pegajoso con el calor y quebradizo a bajas temperaturas. No obstante, fue un material muy empleado dadas las características de impermeabilización que ofrecía, tal y como queda reflejado en un texto de la época (FIGUIER, 1873; pp. 549-558):

"Es a Mackintosh, fabricante de Manchester, al que debemos la aplicación del caucho en la fabricación de telas impermeables, cuyo uso se ha extendido rápidamente por el mundo entero. [...] Este tipo de tejidos, denominados actualmente Mackintosh, se componen de una capa de caucho extendida sobre una tela de algodón. Esta capa de caucho que recubre la tela la hace completamente impermeable a la humedad, conservando una flexibilidad que no se ha conseguido nunca con ningún otro recubrimiento hidrófugo".

Pero tal y como se verá más adelante, el verdadero interés por el caucho surge a raíz del descubrimiento del proceso de vulcanización, a partir del cual se obtendrá un material de excelentes propiedades.

Gutapercha

La *gutapercha* es similar al caucho natural, si bien en este caso se trata de un polímero hidrocarbonado cuya unidad estructural es el *trans-1,4isopreno*. Se obtiene a partir del látex de algunos árboles del Sureste de Asia, principalmente *Palaquium Gutta* y *Palaquium Oblongifolia*, y parece ser que este material no se introdujo en Europa hasta 1844 (GERHARDT, 1856; p. 409). La composición de su unidad estructural es responsable de que sea un polímero resistente aunque no presenta propiedades elásticas. Al igual que el caucho, puede ser vulcanizado, si bien este proceso no es imprescindible para que el material sea útil. Por calentamiento adquiere carácter plástico y es muy resistente al agua, propiedades que ya eran conocidas en el siglo XIX (FRÉMY Y TERREIL, 1885; p. 785).

Fue utilizado a mediados del siglo XIX para moldear muchos objetos de uso doméstico como marcos, medallones, vasos y botellas e incluso como apósito antiséptico para la cura de heridas (DUPUY, 1895; pp. 684-685). Hasta hace pocos años, era uno de los componentes de muchos adhesivos. No obstante, su aplicación más importante fue como aislante eléctrico; concretamente es recordado por su pionera aplicación en el aislamiento de cable del telégrafo submarino. También fue de gran importancia su aplicación en la manufactura de las bolas de golf (conocidas a partir de aquel momento como *gutties*); este hecho supuso un cambio revolucionario en este deporte, ya que sustituía a las bolas de madera de boj, de alto coste económico. Muy pocos de los primeros objetos moldeados con este material han conseguido conservar-

se, ya que el material se oxida rápidamente con el aire y se vuelve quebradizo (MORGAN, 1991; p.19).

Papel maché

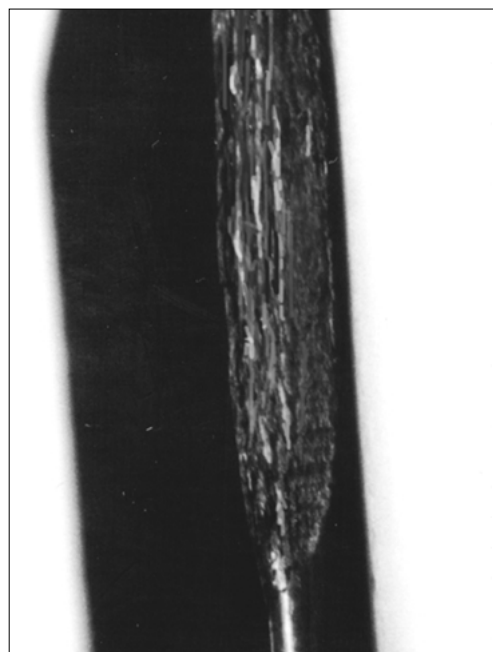
Puede considerarse que uno de los primeros sistemas de moldeo por mezcla de diferentes componentes es el *papel maché*, cuyo uso se extiende en Europa entre los siglos XVII y XIX, principalmente en Francia e Inglaterra.

El término francés *papel maché* se menciona por primera vez en la edición francesa de *Le Journal de L'Agriculture du Commerce* en el año 1778, y fue tomado de la traducción del término inglés *mashed paper* que aparecía en la publicación *Handmaid to the Arts* (BAWDEN, 1991; p.10). Aunque el término se ha mantenido con el vocablo francés, no parece que el origen del material se sitúe en esta zona y tiempo, sino que es mucho más antiguo y lejano; concretamente, procede de Oriente donde se han preparado objetos moldeados con pasta de cartón y capas de laca desde tiempos remotos (VAN DER REYDEN ET AL, 1986; pp. 125-142).

En Inglaterra, ya en los siglos XVI y XVII, aparece un creciente interés por los objetos orientales lacados, y en libros y revistas de la época se publican instrucciones en las que se describe la preparación de este tipo de material de moldeo. En 1740 se fundan algunas fábricas y, finalmente, en 1773 Henry Clay obtiene la patente de fabricación de paneles mediante el encolado de varias capas de papel y aplicación de calor (CLAY, 1773); el proceso se describe de la siguiente forma:

"La invención consiste en la fabricación de paneles de papel para diversos fines mediante el encolado de varios papeles para la fabricación de paneles de grosor regular

1. Cubierta de mesa abatible fabricada en *papel maché* e incrustaciones de nácar inspirada en los lacados orientales (s.XIX). En el detalle de la derecha se aprecia que este panel está constituido por láminas de papel encoladas y tratadas posteriormente con esmalte, tal y como se describe en la patente de Clay de 1773



[...]. Una vez que el conjunto adquiere la suficiente resistencia para el propósito deseado, es aplanado y se cortan sus bordes para conseguir la forma de panel. Estas piezas de papel más tarde se fijan sobre paneles o placas y se introducen en un horno con suficiente calor como para hacerles perder su flexibilidad, al mismo tiempo que se empapan con aceite o barniz [...]. Después de ello, los papeles pueden ser cortados con diferentes formas y tratados como si fuera madera. [...] Luego se recubren con color y aceites hasta conseguir una superficie uniforme y posteriormente se lacan y barnizan".

Ya algún tiempo antes, en el año 1849, Charles Bielefeld patentaba los paneles de *papel maché* (con unas dimensiones de 1,8 x 2,5 m y grosor de 13 mm) de tal resistencia que, en aquel momento, se decía que podrían constituir el soporte más duradero para pinturas y que su conservación sería mejor que la de las pinturas realizadas sobre lienzo (BAWDEN, 1991; pp. 12-13). Originalmente, el *papel maché* se concibió como un sustituto de la madera, ya que alcanzaba una dureza similar a la de ésta cuando se secaba en horno. El empleo de este material se retoma durante un corto periodo de tiempo a principios del siglo XX, siguiendo la estética Victoriana, en los muebles de moldeados plásticos de Hans Günter Reinstein. En la actualidad, el aglutinante utilizado para la fabricación de este material de moldeo suele ser un *éter celulósico*⁴.

Otro de los principales usos que ha tenido el *papel maché* es la fabricación de muñecas. Para esta aplicación se empleaba una pasta de papel crudo, fibra de madera o trapos viejos, a la que se le podían añadir cargas como la harina de arroz, centeno, puré de patata (práctica muy característica de Gran Bretaña), arcilla, arena o tiza molida. Estos materiales se aglutinaban con cola animal o de pescado, engrudo de harina, o goma arábiga. En ocasiones se ha añadido ajo u otras sustancias naturales como protección contra el ataque biológico.

Bois durci

El *bois durci* se obtenía por mezcla de serrín de madera y albúmina procedente del huevo o de la sangre; según las fuentes documentales de la época, los mejores resultados se obtenían empleando serrín de palisandro (FIGUIER, 1863; pp. 468-470). El serrín, posiblemente junto a otras cargas (vegetales, minerales o metálicas), se mezclaba con *albúmina*; una vez seco y compactado, se moldeaba bajo calor (150-200°C) y presión. El producto resultante de este proceso era un plástico termoestable muy duro de color marrón oscuro o negro, y fue empleado como sustituto de la madera, piel y metal.

El *bois durci* se patentó provisionalmente en París en 1855; la primera patente la solicita el francés F. C. Lepage (FIGUIER, 1863; pp. 468-470) si bien este material fue posteriormente desarrollado y producido a escala comercial por Latry en su fábrica de Grenelle. Latry introdujo diferentes variantes en el pro-



ceso de obtención de este material, lo que le permitió producir diferentes calidades en el producto final. Estas variantes afectaban a la dosificación de sus componentes; concretamente, la cantidad de sangre necesaria para hacer esta mezcla variaba según el tipo de material que se deseara obtener; así, por ejemplo, esta cantidad era mayor en la fabricación de un tintero que en el caso de una tapa para encuademación (CHEVALIER, 1862; pp. 257-258).

Desde 1860 a 1875 los pequeños objetos decorativos, tales como pequeños marcos de fotografía, medallas, figuras de ajedrez y piezas de joyería, se fabricaban con esta "madera artificial", que no requería un tallado manual. A partir del *bois durci* se manufacturaron una gran variedad de artículos que antes se habían fabricado con madera, marfil o *gutapercha*. La euforia provocada por las posibilidades que ofrecía este material se tradujo en su aplicación para fines tan sorprendentes como la fabricación de adoquines

2. Medalla moldeada en *bois durci*. En el detalle de la derecha se aprecia la presencia de virutas de serrín de madera empleado en su manufactura. Cortesía de C.J. Williamson©, Plastic Historical Society.

para pavimentar las calles (ACADEMIE DES SCIENCES, 1884; p. 452).

Muchos de los primeros objetos moldeados con este material se han conservado en buenas condiciones, manteniendo incluso su aspecto brillante. En algunos es evidente que han sido abrillantados con ceras, lo que posiblemente haya contribuido a su correcta conservación (MORGAN, 1991; p.19). En el caso de objetos que se han expuesto excesivamente a la luz solar, se observa una ligera decoloración y un aumento en la pulverulencia de la superficie.

Linóleo

El linóleo es producido a nivel industrial en Alemania alrededor de 1883 (HUFNAGL, 1998; pp. 12-13), si bien una primera patente de este compuesto se había solicitado en Gran Bretaña ya en el año 1860 por parte de Frederick Walton (WALTON, 1860). En 1864 se establecía en Londres la primera compañía para la producción del linóleo bajo el nombre de WALTON, TAYLOR & CO.

El método de fabricación inicial (WALTON, 1860) proponía el uso de aceites secantes (*aceite de linaza con acetato de plomo al 5-10%*) disueltos en disolventes orgánicos que, una vez habían sufrido un proceso de oxidación, se "*convertían en cuerpos resinosos*" y se podían aplicar sobre diversos textiles a modo de recubrimiento. Posteriormente, se mejoró este proceso y se propuso la adición a dicho aceite secante de elementos tales como *benzol*, *nafta* o *destilados del*

carbón, así como de gomas tipo *copal* o *kauri* (WALTON, 1861). A lo largo de sucesivas patentes, Walton fue perfeccionando aún más el sistema de fabricación del linóleo y finalmente estableció que los componentes más adecuados para su manufactura eran los siguientes (WALTON, 1863; 1865):

"4 partes de aceite de linaza oxidado, 1 1/2 parte de resina (*caucho natural*), 1 1/2 parte de goma *kauri*, una carga del tipo polvo de corcho o serrín (*cantidad variable según la consistencia requerida*) y pigmento".

Tras el cambio de siglo, e inspirada por el carácter bidimensional del arte Jugendstil, la industria de este sector organizó concursos de diseño empleando específicamente este material. Renombrados diseñadores como Peter Behrens, Bruno Paul, Joseph Hoffmann y Albin Müller fueron capaces de conseguir un "estilo linóleo".

En la actualidad este material sigue teniendo una gran aceptación y la definición que del mismo aparece recogida en diccionarios científicos, tiene gran relación con los métodos de fabricación que se desarrollaron en las primeras épocas de su manufactura.

Así, según Chambers (CHAMBERS, 1979; p. 969):

el linóleo es un "material empleado para cubrir pavimentos, de uso muy extendido, fabricado por impregnación de una base de tejido alquitranado, con un cemento linolígeno. Este cemento está hecho con aceite de linaza oxidado (*linoxina*) mezclado con resinas (p. ej. goma *kauri*) y materiales de relleno (p. ej. corcho) y tiene que sufrir un prolongado proceso de maduración antes de poder ser aplicado al tejido".

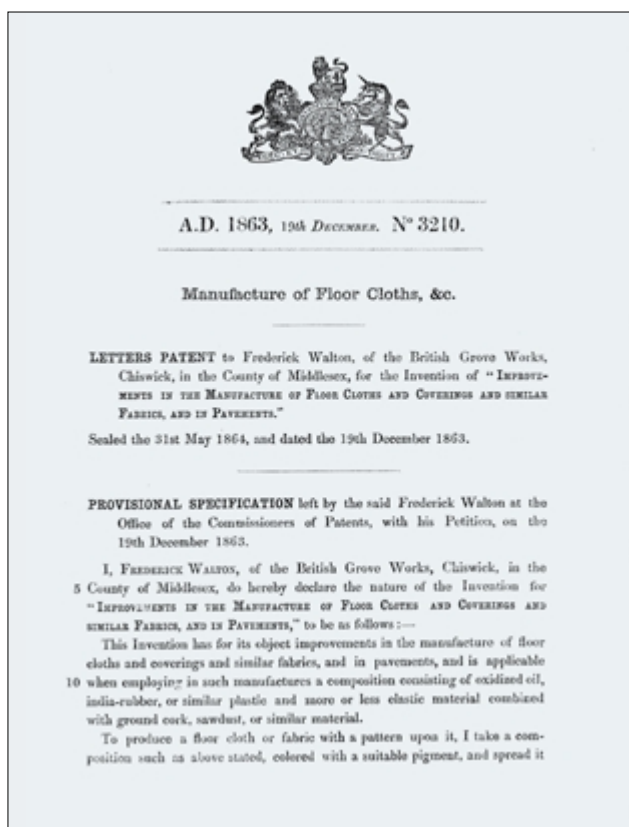
A su vez, Hawley (HAWLEY, 1975; p. 519) menciona que:

"es un producto compuesto de una fibra vulgar reforzada con una mezcla de aceite de linaza, llena de alcornoque y colofonia y otro aglutinante, más los colorantes que se deseen".

Plásticos moldeados en frío o bituminosos

Los plásticos moldeados en frío o bituminosos son una variedad de materiales aparecidos en 1909, compuestos de una carga, normalmente *fibras de asbestos con tierras diatomeas* (y en ocasiones con cargas orgánicas como el serrín), junto con otros ingredientes y un aglutinante orgánico, normalmente *bitumen*. Se moldeaban mediante la aplicación de temperaturas moderadas o en frío y después se calentaban en estufa durante periodos largos (superiores a 24 horas) a temperaturas elevadas.

Los objetos moldeados en frío presentaban normalmente color negro u oscuro. Las aplicaciones más características las encontramos en interruptores de electricidad y otros objetos domésticos tales como mangos de cacerolas o tiradores. Se utilizaron funda-



3. Patente británica de F. Walton del 19 de diciembre de 1863 sobre la fabricación del linóleo

mentalmente por su precio económico y resistencia al calor (hasta 250°C) y a la combustión. Este grupo de materiales presentan una relativa estabilidad y son resistentes a la oxidación y a la humedad, por lo que presentan pocos problemas en cuanto a su conservación. Su popularidad se fue perdiendo fundamentalmente en favor de los *plásticos fenólicos*.

MATERIALES PLÁSTICOS DE ORIGEN ARTIFICIAL O SEMI-SINTÉTICO

Como ya se ha mencionado, los *polímeros de origen semi-sintético o artificial* se obtienen a partir de polímeros de origen natural en cuya estructura se introducen modificaciones de tipo químico, responsables de importantes variaciones en sus propiedades.

Los primeros polímeros artificiales se obtuvieron de forma totalmente fortuita y los químicos de la época realmente no conocían el tipo de producto obtenido, ni las modificaciones estructurales provocadas en la composición del material de partida. A este respecto, destacar que en aquel momento todavía no se había introducido el concepto de polímero tal y como se conoce en la actualidad y, lógicamente, tampoco las características generales de las estructuras poliméricas⁵.

Podemos decir que la aparición de los primeros polímeros artificiales tuvo su origen en la necesidad de sustituir los caros y escasos productos naturales, tales como el marfil y el carey, a lo que hay que añadir el hecho de que la introducción de los mismos permitía su obtención industrial a gran escala, dando así respuesta a la creciente necesidad de abaratar los gastos de producción de objetos de uso cotidiano.

Los primeros plásticos artificiales no sólo imitaban los materiales antiguos, sino que también tomaron las formas y diseños propios de los materiales del pasado. El interés por estos nuevos materiales se fue incrementando, de modo que en 1858 aproximadamente el 8% de las patentes británicas mencionaban las palabras "composición para moldeo" o "plástico".

Es en la segunda mitad del siglo XIX cuando comienzan a obtenerse este tipo de sustancias macromoleculares, las cuales pueden dividirse en tres grandes grupos: *caucho vulcanizado*, *derivados celulósicos* y *derivados proteicos*.

Caucho vulcanizado

La gran sensibilidad del caucho natural a los cambios de temperatura impedía su utilización práctica, por lo que el descubrimiento del *proceso de vulcanización* supuso una gran revolución a todos los niveles.

Según Morgan (MORGAN, 1991; p.17), la vulcanización de la goma con azufre fue descubierta de un modo independiente por Hancock en Inglaterra y

Goodyear en EEUU alrededor de 1839, aunque el material obtenido no fue patentado hasta algunos años después. Ciertos textos de la época se refieren también al descubrimiento simultáneo de la vulcanización del caucho en ambos países (CHEVALIER, 1862; p.159); sin embargo, otros autores como FIGUIER (1873) mencionan que Goodyear fue el verdadero descubridor de dicha sustancia, si bien la patente en Gran Bretaña fue solicitada y concedida a Hancock después de que éste consiguiera conocer (mediante el análisis de una muestra) el tratamiento de vulcanización llevado a cabo por Goodyear años antes. Por ello, el intento de Goodyear para patentar esta sustancia en Gran Bretaña en el año 1844 fue en vano, aunque logró obtener la patente estadounidense.

El estadounidense Goodyear, que carecía de conocimientos de química, vertió caucho mezclado con azufre sobre una plancha caliente; el resultado fue una goma elástica y resistente que no se veía afectada por el calor. La obtención de este *caucho vulcanizado* supuso una revolución industrial ya que se trataba de un material que presentaba múltiples aplicaciones, siendo especialmente importante en la industria del automóvil⁶. El proceso de preparación recogido en la patente de Goodyear en el año 1844 se detallaba así (GOODYEAR, 1844):

"El principal descubrimiento consiste en la combinación de azufre y blanco de plomo con el caucho y el posterior tratamiento del compuesto a la acción del calor con temperatura regulada, de modo que la mezcla sometida a la acción de la temperatura queda alterada y no se ablanda por acción de la radiación solar o temperaturas por debajo de las empleadas en su preparación (132°C) y no se ve tampoco afectada negativamente por la exposición al frío".

En 1851 numerosos objetos fabricados con este material pudieron ser contemplados en la primera Exposición Universal de Londres, así como algunos otros fabricados con *gutapercha vulcanizada* (material químicamente similar). Una publicación sobre dicha exposición se refería a "la aplicación del azufre y del carbonato de plomo, que produce una materia denominada caucho vulcanizado, que adquiere por este proceso una increíble elasticidad" (COMMISSION FRANÇAISE SUR L'INDUSTRIE DES NATIONS, 1858; p. 490).

La adición de azufre en proporciones superiores al 25%, da lugar a la obtención de una goma extremadamente dura. Fue producida por Goodyear en 1853, y se comercializó bajo la denominación de *Ebonita*, debido a que presentaba un aspecto similar al ébano. Este material es de color negro o marrón muy oscuro, y de carácter rígido y duro, por lo que podía ser pulido. Se empleó como aislante eléctrico y para recubrimientos; asimismo, se ha empleado para fabricar botones, instrumentos musicales, objetos de escritorio y artículos de joyería, entre otros. Muchos de los materiales basados en la vulcanización del caucho presentaban en su composición cargas que modificaban las propiedades finales del polímero

y abarataban el coste final del producto. Ejemplos de estas cargas son la cal, la creta, el yeso, el litargirio o el sulfato de bario (CHEVALIER, 1862; p. 160).

La descripción de su proceso de fabricación y las propiedades del material obtenido, se detallan en un texto referido a los objetos de *ebonita* que se mostraron en la Exposición Universal de Londres del año 1862 (CHEVALIER, 1862; p. 162), en el que se recoge lo siguiente:

"El caucho endurecido, al que los ingleses dan el nombre de Ebonita, se obtiene por exposición a una temperatura de 173°C de una pasta de caucho a la que se incorpora de un 20 a un 38% de su peso en azufre⁷. El calentamiento, prolongado durante un tiempo que varía entre 7 y 12 horas, bajo una presión de 4 a 5 atmósferas, proporciona una sustancia que, tras el pulido, tiene el aspecto del ébano con la más bella coloración negra, sin defectos".

El caucho vulcanizado y coloreado también se distribuyó bajo el nombre de *vulcanita* en Gran Bretaña. Se realizó también una versión blanqueada de este material, que fue utilizada alrededor de 1860 como sustituto del cuerno y el marfil. Este producto admite la adición de sustancias coloreadas; así por ejemplo, la versión con coloración rosa fue empleada en la fabricación de dentaduras postizas, y durante los años 20 se utilizó para la fabricación de plumas estilográficas, siendo muy características las que presentaban un acabado de aguadas en rojo y negro.

Originariamente todas las variantes de *caucho vulcanizado* se obtuvieron a partir de caucho natural, pero a partir de los años 30 se han basado mayoritariamente en cauchos de origen sintético⁸.

El caucho vulcanizado es un material sensible a la acción de la luz y la temperatura, ya que ambos factores provocan pérdidas en el contenido de azufre, por lo que el material se vuelve quebradizo, pierde brillo y desarrolla una coloración parda o verdosa.

La luz induce a la oxidación del polímero y forma óxidos de azufre, que derivan en ácido sulfúrico en presencia de humedad. La acidez generada por este proceso alcanza unos niveles muy elevados, de forma que el material puede llegar a descomponerse; se recomienda un almacenaje a temperaturas inferiores a 20°C y con humedades relativas por debajo del 50%.

Los metales, especialmente los que contienen cobre, catalizan las reacciones de oxidación, por lo que se aconseja evitar el contacto con los mismos. Algunos autores (MORGAN, 1991; p.18) recomiendan interponer entre ambos materiales una barrera de protección, por ejemplo de *politetrafluoroetileno* (PTFE).

Derivados celulósicos

Respecto a los *derivados celulósicos*, los primeros que se obtuvieron fueron el *nitrato de celulosa* y el *aceto de celulosa*.

Nitrato de celulosa

El *nitrato de celulosa* fue obtenido de forma totalmente fortuita por el químico sueco Schönbein en el año 1845. Este investigador estaba trabajando en la cocina de su casa cuando accidentalmente derramó un frasco que contenía una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico; recogió el líquido derramado con un paño de algodón y, al ponerlo a secar, éste se inflamó espontáneamente. Había obtenido un *nitrato de celulosa* de elevado grado de nitración⁹, también conocido como *algodón pólvora* o *piroxilina*, material altamente inflamable precisamente debido a su alto grado de nitración (*di, trinitrato de celulosa*)¹⁰. Originariamente y debido a esta característica, el nitrato de celulosa fue utilizado como explosivo (SCHMIDT, 1870; pp. 212-214). Sin embargo, presentaba otras curiosas propiedades que interesaron a algunos investigadores del momento.

En 1846 se obtiene un *nitrato de celulosa* con menor grado de nitración (*mono, dinitrato de celulosa*)¹¹ y soluble en una mezcla de éter/alcohol; de esta forma se prepara una disolución transparente de aspecto gelatinoso, conocida como *colodión*. Este producto tenía múltiples aplicaciones, todas ellas basadas en la formación de una película transparente, tras la rápida evaporación del disolvente. Su primera utilización fue en el tratamiento de protección de heridas y quemaduras, y en la obtención de películas fotográficas.

En relación a esta última aplicación, en un texto de la época se describe el proceso de obtención de estas películas fotográficas "mediante la disolución de 1 gr de algodón pólvora¹², 90 gr de éter y 60 gr de alcohol a 33°C, añadiendo luego yoduro de potasio o alguna otra sustancia que aumentara la sensibilidad a la exposición lumínica. Posteriormente, y una vez que la película se ha formado y se mantiene todavía mordiente, se sumerge en nitrato de plata, quedando así lista para su exposición en la cámara oscura" (JAMIN, 1887; pp. 269-270).

A pesar de estos primeros resultados en cuanto a la obtención y comercialización de los diferentes tipos de nitratos de celulosa, el verdadero éxito de este producto es debido al ingeniero británico Parkes, que puede ser considerado el precursor de la industria de los plásticos, si bien cuando empezó a trabajar en este campo ya había cosechado un renombre importante dentro de la industria metalúrgica gracias a sus numerosos inventos y patentes. Asimismo, Parkes también había mostrado un interés especial por la tecnología del caucho, y hay que destacar que los conocimientos que adquirió en este campo, respecto a materiales, técnicas y procesos, resultaron muy útiles para sus posteriores trabajos relacionados con los plásticos de moldeo. Concretamente, y en lo que se refiere al proceso de vulcanización del caucho, en 1846 introdujo la variante de proceder a la inmersión del caucho en una disolución de cloruro de azufre en nafta o disulfuro de carbono, lo que permitía desarrollar el proceso sin necesidad de calentamiento. Este proceso se sigue aplicando en la actualidad; se conoce como vulcanización en frío y resulta útil para pie-

zas de caucho de pequeño espesor (VIAN, 1994; p.502). Dentro de esta misma línea de trabajos, en 1855 patenta un proceso de vulcanización de aceites vegetales tales como el de linaza y el de colza que da lugar a la obtención del “facticio”; en principio esta sustancia fue utilizada como sucedáneo del caucho, pero en la actualidad se utiliza como ingrediente en el proceso de obtención del caucho vulcanizado.

Estas experiencias con el cloruro de azufre le facilitaron el desarrollo posterior de los plastificantes adicionados al *nitrato de celulosa* y mejorar el proceso de moldeo; asimismo, la experiencia adquirida en el procesado del caucho vulcanizado le permitió aportar mejoras importantes en el moldeo de las piezas de *parkesina*. Hay que señalar que en aquel tiempo no se utilizaba la denominación de plastificante¹³, si bien sí se conocía que la dureza y rigidez inicial de un material plástico podía ser modificada mediante la adición de ciertos aditivos.

Inicialmente Parkes mostró interés por el *colodión*; en concreto en el año 1856 presenta dos patentes relacionadas con el uso de este producto. En una de ellas, se refiere al método de obtención de películas de *colodión* de espesor suficiente, para que puedan actuar como soportes de las películas fotográficas y de esta manera sustituir los soportes de cristal (PARKES, 1856). En la otra patente describe un proceso para impermeabilizar y recubrir tejidos y telas con este mismo producto, si bien en este caso la *piroxilina* se disuelve en una mezcla de metanol, nafta y cloruro de cal (PARKES, 1856); este último componente se añadía para controlar su sensibilidad a las temperaturas elevadas y los riesgos de incendio.

Sin embargo, Parkes era consciente de las limitaciones que mostraban las disoluciones de *piroxilina* en el desarrollo del proceso de moldeo, puesto que la temperaturas elevadas a las que debía ser sometida provocaban su descomposición; asimismo, la experiencia le había demostrado que con el tiempo *piroxilina* se volvía excesivamente dura y quebradiza, características que limitaban sus aplicaciones. Por esta razón centró sus investigaciones en la obtención de un aditivo que permitiera trabajar con este producto a temperaturas más bajas y además mejorara su comportamiento a largo plazo. A este respecto la experiencia que había adquirido en el proceso de vulcanización en frío del caucho le resultó especialmente útil.

Fruto de estas investigaciones fueron las patentes de 1864 y 1865. En la patente de 1864 (PARKES, 1864) la reivindicación más novedosa se refiere al:

“empleo de aceites vegetales (aceite de linaza, aceite de semillas de algodón o aceite de castor) oxidados con cloruro de azufre, previamente disuelto en nafta o sulfuro de carbono; de esta manera se mejora la elasticidad del producto final”.

Con esta misma finalidad también recomienda:

“la adición de aceite de castor o cualquier otro aceite similar, tal como el aceite de semillas de algodón”.

Pero a pesar de estas modificaciones, Parkes seguía teniendo grandes dificultades en la preparación de las disoluciones de *piroxilina* a gran escala, derivadas de la volatilidad de los disolventes empleados (éter, alcohol, nafta). Por esta razón, sigue investigando sobre el tema, y con la invención recogida en la patente de 1865 logra en cierta medida subsanar esta dificultad. En realidad es en esta patente donde introduce la innovación más importante, aunque no fue consciente de su importancia ya que no la recoge en las reivindicaciones (PARKES, 1865). En relación al uso de disolventes de baja volatilidad, concretamente especifica:

“De acuerdo con mi invención yo empleo como disolventes de la piroxilina nitrobenzol, anilina y ácido acético glacial que permiten el moldeo en condiciones ambientales”.

Y también indica:

“Vuelvo los disolventes más útiles mediante el uso del alcanfor. De esta manera obtengo en cierta medida las mismas ventajas que cuando empleo disolventes menos volátiles”.

Sin embargo, no es consciente del papel desempeñado por el alcanfor en todo este proceso y, como se ha indicado, no lo incluye en las reivindicaciones de la patente.

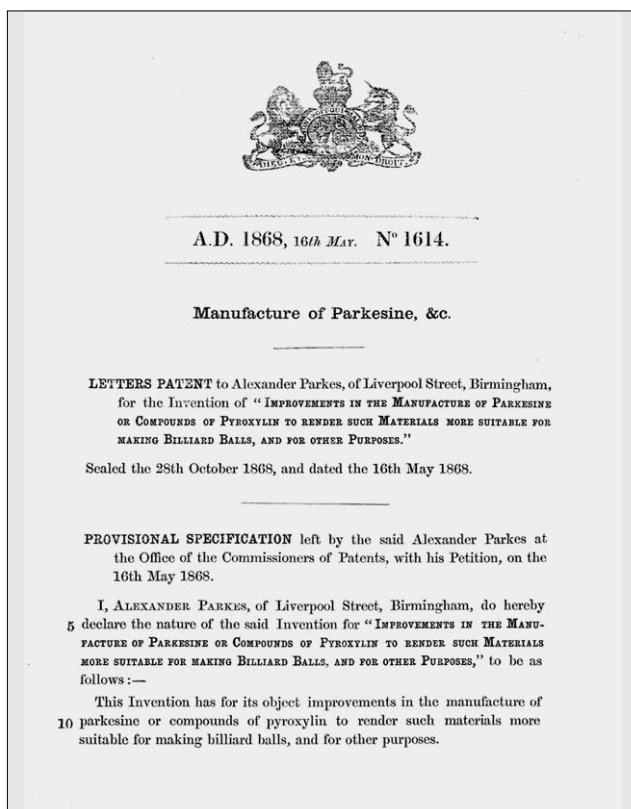
Las primeras muestras de este nuevo material de moldeo fueron exhibidas en la Exposición Universal de 1862, bajo la denominación de *parkesina*¹⁴, y gracias a su excelente acogida Parkes obtiene la medalla “a la excelencia de producto”. Muy probablemente la muestras exhibidas en esta exposición habían sido obtenidas siguiendo el proceso que posteriormente describe en la patente de 1865.

Los trabajos de Parkes continuaron y dieron lugar a sucesivas patentes relacionadas con la mejora en la obtención de la *parkesina* y su procesado, y además aplicó estos nuevos logros al *xyloidine*¹⁵ (PARKES, 1865), material obtenido por el químico francés Henri Braconnot en 1832, a partir del tratamiento con ácido nítrico de una mezcla de serrín, algodón y almidón (GERHARDT, 1854; pp. 510-511).

En el año 1866 funda la *Parkesine Company* para su comercialización, pero esta compañía tuvo que ser cerrada dos años más tarde, debido a que el proceso de fabricación no estaba todavía suficientemente desarrollado para la obtención de este material a escala industrial, por lo que el coste de producción de la *parkesina* era elevado y su precio en el mercado resultaba excesivamente alto (KAUFMAN, 1963; pp. 23-26). Después de este fracaso, Daniel Spill adquiere los derechos de las patentes de Parkes y en 1869 toma el control de la compañía, que pasa a denominarse *Xylonite Company* y tuvo que ser nuevamente cerrada en 1874. Sus productos fueron comercializados bajo la denominación de *xylonite* e *ivoride*.

A pesar de este fracaso, Parkes no abandona sus investigaciones y, durante los siguientes años, patentó diversas mejoras al proceso de obtención y procesa-

4. Patente británica de Alexander Parkes del 16 de mayo de 1868 sobre la fabricación de la parkesina



5. Patente estadounidense de J.W.Hyatt del 15 de junio de 1869 sobre la fabricación del celuloide



do de la parkesina, directamente relacionadas con la imitación del marfil y nácar (PARKES, 1966), y también con su utilidad para la obtención de bolas de billar (PARKES, 1868).

El gran espíritu innovador característico de la segunda mitad del siglo XIX, dio lugar a que otros investigadores de la época continuaran investigando las posibilidades del nitrato de celulosa como material de molde; ejemplos de esta situación son las patentes de George W. Ray (RAY, 1865) y de William Hugh Pierson (PIERSON, 1867).

La patente de Ray se refería a la fabricación de collares resistentes al agua, los cuales presentaban esta característica mediante la aplicación de un recubrimiento responsable de que: *"pudieran resistir la acción de la humedad, la transpiración y componentes ácidos; al mismo tiempo que presentaban una superficie pulida y suave"*.

Según se recoge en la patente, la composición de este recubrimiento era de:

"1 onza de algodón pólvora, 1/2 de éter sulfúrico, 1/2 de alcohol y 6 onzas de gelatina".

Después de Parkes, el segundo gran responsable de la industria de los plásticos fue el estadounidense John Wesley Hyatt, que a pesar de no tener conocimientos de química, desarrolló una gran capacidad inventiva dentro del área de la química y de la tecnología. En 1868 presenta una interesante mejora en la obtención del colodión que patentó en relación con la obtención de bolas de billar (HYATT, 1868). Esta patente se completó con otras dos posteriores de 1869 (HYATT, 1869 y HYATT Y HYATT, 1869); en esta última se presentaba:

"un nuevo y mejorado método para la manufactura de colodión sólido y sus componentes, empleando una muy pequeña cantidad de éter u otro disolvente apropiado, y disolviendo la piroxilina de este modo, aplicando una presión importante, de manera que se obtiene un producto duro y sólido, con gran ahorro en los disolventes y en el tiempo de preparación".

Es precisamente en este año cuando se obtiene definitivamente el material conocido como celuloide, producto semejante a la parkesina y con un proceso de fabricación similar. El mérito de Hyatt fue encontrar la proporción correcta de alcanfor, con lo que consiguió producir un plástico de alta calidad¹⁶. La patente de los hermanos John W. E. Isaiha S. Hyatt sobre el perfeccionamiento en el proceso de fabricación del celuloide (HYATT Y HYATT, 1870) determinaba que dicha proporción de alcanfor era de:

"una parte de alcanfor (en peso) por cada dos partes de piroxilina (pesada en seco)".

En esta patente se presentaba también:

"un tratamiento mecánico de la piroxilina en agua hasta reducirla a pulpa, el método de mezcla de ésta con el al-

canfor y sustancias colorantes, y la aplicación de calor (65°C-148°C) y presión durante el proceso de moldeo".

A diferencia de Parkes, John e Isaiah Hyatt fueron totalmente conscientes de la importancia del uso del alcanfor en la manufactura del producto obtenido, por lo que hacen expresa referencia a este componente en las reivindicaciones de la patente.

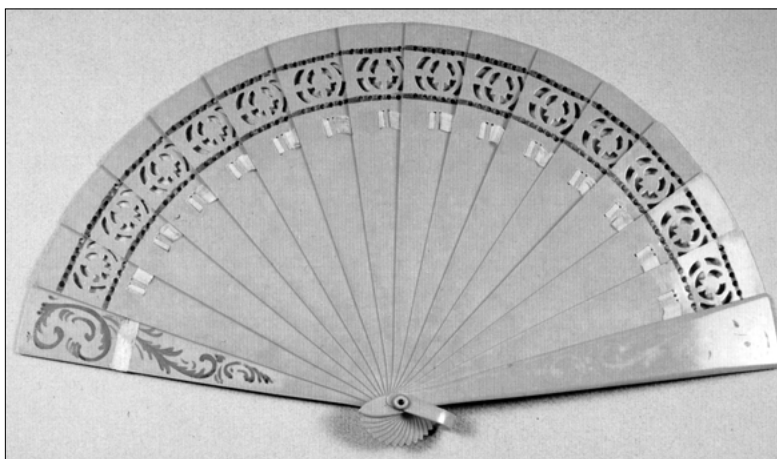
En la práctica, los plásticos de *nitrato de celulosa* presentan ciertos inconvenientes en cuanto a su moldeo con calor; concretamente, la temperatura a la que presentan comportamiento elástico es de 56°C (HORIE, 1994; p.185), su reblandecimiento se produce dentro del intervalo de 80-90°C y fluye a 150°C (ROFF y SCOTT, 1971; p.161). Según esto, aunque teóricamente son moldeables con calor (100°C), las temperaturas a las que deben ser sometidos pueden ser suficientes para provocar su degradación térmica.

Por esta razón, los plásticos de *celuloide* normalmente eran manufacturados en hojas finas que se cortaban a partir del material obtenido en bloque; a este respecto, es frecuente apreciar sobre la superficie de los objetos obtenidos a partir de este material, ciertas líneas paralelas originadas por la hoja de la cuchilla utilizada en el corte de las hojas. A partir de este material, que se presentaba en una variedad de colores ilimitada, se podían obtener todo tipo de objetos decorativos y de uso cotidiano tales como peines, mangos de cuchillos, botones, pelotas de tenis de mesa, abanicos y las mencionadas bolas de billar; también fue utilizado en la fabricación de películas de cine, en la preparación de barnices y películas de recubrimiento, y en procesos de restauración.

Sin embargo, a pesar de su gran éxito, el *celuloide* presentaba ciertos inconvenientes derivados de su carácter inflamable (por ejemplo, era muy frecuente que esta época se produjeran explosiones en las fábricas de nitrato de celulosa), y de su tendencia a volverse quebradizo por la pérdida de plastificante (*alcanfor*); en general se trata de un material muy inestable que presenta mal comportamiento con el envejecimiento, derivado de su gran sensibilidad térmica y lumínica. Asimismo como consecuencia de su degradación se pueden generar óxidos de nitrógeno, que son responsables de la alteración de los materiales tratados con este tipo de recubrimientos¹⁷.

Aún a pesar de estos inconvenientes, el *celuloide* continuó siendo uno de los productos punteros de esta industria y se convirtió en el plástico artificial más utilizado durante un periodo de más de 60 años. Se utilizó en la fabricación de las películas fotográficas y cinematográficas hasta los años 40, cuando fue reemplazado por el *acetato de celulosa*, material menos inflamable y más estable.

A partir del nitrato de celulosa también se obtuvieron las primeras fibras de origen artificial. Las *fibras de nitrato de celulosa* fueron producidas por el francés Chardonnet en 1884, el cual diseñó un sistema que consistía en hacer pasar el *colodión* a través de una



boquilla con orificios de pequeño diámetro; el producto obtenido fue considerado como un sustituto de la seda y comercializado como *seda Chardonnet*.

Los primeros tejidos sintéticos manufacturados a partir de esta fibra se mostraron en la Exposición de París de 1889, y al año siguiente se depositaba la patente sobre este sistema de fabricación de la seda artificial (PATENTE DE LA CONFEDERACIÓN SUIZA N° 1958, 4 de marzo 1890), en la que se mencionaba también la composición del *colodión* empleado como materia prima:

"La seda artificial se compone esencialmente de una disolución de nitrato de celulosa. Esta solución, introducida en otro líquido que provoca su coagulación, se transforma instantáneamente en un hilo que podemos trabajar como si fuera un hilo de seda. Con el fin de hacer disminuir la combustibilidad de este material, extraemos una parte de su contenido en ácido nítrico mediante una disociación controlada y podemos hacerle absorber al mismo tiempo diversas materias salinas y colorantes".

Como ya se ha mencionado, también las lacas y adhesivos basados en *nitrato de celulosa* han sido utilizados durante muchos años en el campo de la conservación para la reparación y consolidación de objetos históricos.

Durante algún tiempo, en el British Museum se utilizaron adhesivos de *nitrato de celulosa* en la reparación de objetos antiguos, siendo posteriormente sustituido por el *Paraloid B-72*. Los análisis realizados en este museo parecen mostrar que los adhesivos de nitrato de celulosa son estables al menos durante 30 años, lo que según algunos autores (SHASHOUA ET AL., 1992; pp.113-119) supone un tiempo de 50 a 100 años en condiciones ambientales controladas. Plenderleith también describe algunos de sus posibles usos en el campo de la restauración; así por ejemplo, propone su empleo para diferentes procesos tales como: la fijación de pintura y tintas sobre cerámica (preparado al 2% en una solución de *acetona* y *acetato de amilo*), como protección previa antes de aplicar tratamientos acuosos (PLENDERLEITH, 1962; p. 328); la eliminación de manchas sobre pie-

6. Abanico fabricado en nitrato de celulosa (principios del siglo XX). En este caso, el material imita la apariencia de marfil, material tradicionalmente empleado en la manufactura de los abanicos y de coste mucho más elevado

dra (PLENDERLEITH, 1962; p. 310); como protección final ((PLENDERLEITH, 1962; p. 299) y como adhesivo (PLENDERLEITH, 1962; p.133). También ha sido empleado como consolidante en el tratamiento de superficies pétreas pintadas en mastabas egipcias, preparado a una concentración del 2% en una solución de *acetona y acetato de amilo* a partes iguales (PLENDERLEITH, 1962; pp. 299-300).

En las formulaciones de los adhesivos de nitrato de celulosa se añaden plastificantes, inhibidores de luz UV y disolventes, todos ellos aditivos que modifican su conservación. Su extendido uso se ha debido a su buena solubilidad en disolventes tales como alcoholes, éteres y ésteres, y porque sus películas una vez secas son transparentes e incoloras, y pueden ser fácilmente retiradas si esto fuera necesario.

En cuanto a su conservación, hay que señalar que los plásticos de *nitrato de celulosa* se ven afectados por la luz y la humedad, especialmente aquellos que presentan alto grado de nitración, como es el caso de las primeras películas cinematográficas. Se vuelven amarillos y quebradizos por exposición moderada a la luz día o si son almacenados a temperaturas elevadas (SELWITZ, 1988; pp. 17-25). En estas condiciones se forman los mencionados óxidos de nitrógeno y éstos reaccionan con la humedad atmosférica formando los correspondientes ácidos. Además, los grupos nitrato que se encuentran a lo largo de la cadena de celulosa pueden reaccionar directamente con la humedad atmosférica y liberar ácido nítrico; a su vez, esta acidez generada acelera la reacción de hidrólisis de los grupos nitrato y, en consecuencia se forma más ácido que puede destruir el material al provocar finalmente la hidrólisis de los enlaces glicosídicos de la celulosa y por tanto la escisión de la cadena principal del polímero.

Estas reacciones pueden producirse incluso en ausencia de luz y se ven aceleradas por la presencia de acidez, alcalinidad o algunos metales, presentes en forma de impurezas o como parte integrante del objeto. Para minimizar los efectos de estos deterioros se recomienda permitir que los vapores ácidos provocados por la hidrólisis escapen, y eliminar la luz intensa. Por esta razón, el almacenamiento de los objetos elaborados con nitrato de celulosa, debe realizarse de manera que estos objetos estén convenientemente aireados, para evitar las concentraciones de ácido; asimismo, no es recomendable el uso de pulimentos a base de cera u otro material filmógeno de recubrimiento, que actúa como aislante y evita la evaporación del ácido nítrico generado en el interior del material.

El deterioro de los objetos de nitrato de celulosa también puede relacionarse con los niveles de *sulfato y oxalato* contenidos en el material; estos iones pueden estar presentes debido a una incorrecta manufactura. La presencia de estos iones, al igual que en el caso del ion nitrato, es decisiva para la conservación del material, ya que si entran en contacto con el agua se hidrolizan formando los correspondientes

ácidos (sulfúrico, oxálico y nítrico), los cuales degradarán gravemente el polímero (STEWART ET AL., 1995; pp. 93-97). La medida del pH sobre la superficie del material puede dar una información general de su estabilidad.

Como ya se ha indicado, los objetos de *nitrato de celulosa* no deben ser almacenados en contenedores cerrados ni ser envueltos. Algunos autores señalan que las condiciones ideales de almacenaje son la que corresponden a una baja humedad relativa (inferior al 40%) y baja temperatura (por debajo de 20°C). No obstante hay que señalar que la eliminación de la luz y una adecuada ventilación son los factores más importantes para conservar el *nitrato de celulosa* en buenas condiciones. También se debe tener en cuenta la alta inflamabilidad del material así como el efecto que la emisión de vapores ácidos pueda tener sobre otros objetos o materiales adyacentes (REILLY, 1991).

Los objetos de un grosor importante, en ocasiones, presentan en su parte central un agrietamiento, que se atribuye a la retención localizada en esta zona de la acidez generada. A menudo esta degradación no se muestra en la superficie; por esta razón cuando se trate de un objeto de sección gruesa y que presumiblemente haya experimentado degradación, es recomendable proceder a su desmontaje (en el caso de objetos constituidos por varias piezas), antes de que ésta se extienda a todo su volumen. Los materiales opacos parecen ser más estables, debido a que dicho carácter opaco impide que en su interior penetre la luz, iniciadora de la degradación.

Cualquier objeto que muestre signos de deterioro (olor a ácido nítrico, agrietamiento o eflorescencias blanquecinas en la superficie provocadas por migración del plastificante) debe ser aislado, dado que la degradación del nitrato de celulosa se propaga rápidamente¹⁸.

Como ya se ha mencionado, el *alcanfor* utilizado como plastificante puede eliminarse por sublimación y migración a la superficie, por lo que el material puede perder lustre y elasticidad, todo ello acompañado de la aparición de grietas en la superficie. Otro plastificante utilizado en los primeros tiempos de obtención del *celuloide* fue el *aceite de castor*, también conocido como *aceite de ricino*. Es menos volátil que el *alcanfor* pero presenta el inconveniente de que se enrancia rápidamente y provoca un olor desagradable en las piezas que lo contienen; por otra parte debe dosificarse con precaución, puesto que un ligero exceso es responsable de que el producto final sea demasiado blando. Actualmente los plastificantes utilizados son de origen sintético y mayoritariamente se trata de ésteres de muy baja volatilidad, tales como el *ftalato de dibutilo* y los fosfatos de *trifenilo o tricresilo* (GETTENS Y STOUT, 1966; p.12).

Por último, hay que señalar que en general, el *nitrato de celulosa* no es susceptible de biodeterioro; no sufre degradación por ataque de insectos, bacterias u hongos.

Acetato de celulosa

Los múltiples inconvenientes del nitrato de celulosa, todos ellos derivados de su inestabilidad, llevaron a trabajos posteriores que permitieron hasta cierto punto remediar esta situación; este efecto se logró mediante la obtención del *acetato de celulosa*, que aunque presenta características similares al anterior, no es inflamable y su estabilidad a largo plazo es muy superior. El primer *acetato de celulosa* fue obtenido por Schutzenberger y sus colaboradores (1865-1869), pero no presentaba gran utilidad debido a su baja solubilidad; concretamente, se trataba de *triacetato de celulosa*, poco soluble en disolventes económicos y únicamente soluble en disolventes clorados de elevada toxicidad, por lo que no tenía interés comercial (KAUFMAN, 1963; 57).

En 1903 los alemanes A. Eichengrun y T. Becker patentan el método de obtención de la *celulosa parcialmente acetilada*, también conocida como *diacetato de celulosa* o *acetato secundario*, perfectamente soluble en acetona, característica que permitió su comercialización a gran escala a partir del año 1910. A principios de siglo tuvo múltiples aplicaciones como laca y barniz protector¹⁹, en la fabricación de películas fotográficas y películas de cine, y como material de moldeo; en cuanto a esta última aplicación, se empleaba en forma de masas plásticas de características similares a las del *celuloide*, y al igual que en el caso de este último, para este uso era necesaria la adición de un plastificante, concretamente ésteres del ácido fosfórico²⁰.

Respecto al campo de la restauración, sus aplicaciones se han visto limitadas debido a la elevada viscosidad de sus disoluciones; sin embargo, resulta útil en el tratamiento de tejidos, concretamente como consolidante de las fibras frágiles. También ha sido utilizado en procesos de laminación durante los años 40, concretamente en el llamado "proceso de laminación Barrow", en el que se empleaba acetato de celulosa en forma de láminas muy finas, que quedaban adheridas por la aplicación de una temperatura aproximada de 160°C. Plenderleith apuntaba que el gran inconveniente de este método residía en la gran cantidad de plastificante que se empleaba en la fabricación de dichas láminas, hecho que podría afectar a su estabilidad (PLENDERLEITH, 1962; pp. 61-62).

La temperatura de reblandecimiento del *acetato de celulosa secundario* es de 75-120°C y la temperatura a la que fluye de 120-160°C (ROFF y SCOTT, 1971; p. 153); los valores están determinados por el contenido de humedad, siendo más bajos cuanto mayor sea éste. En cualquier caso estas temperaturas de reblandecimiento son excesivamente elevadas y pueden provocar la degradación térmica del polímero, características que dificultaban su utilización como material de moldeo. Sin embargo, estos inconvenientes fueron superados mediante el descubrimiento de los plastificantes, sustancias que mejoran la elasticidad de los polímeros y facilitan el proceso de moldeo; concretamente los ésteres del ácido fosfórico resultaron muy adecuados para el *acetato de celulosa*. La adición de estos componentes, unido a las carac-

terísticas propias del *acetato de celulosa*, dieron lugar a un gran avance en la tecnología de los plásticos, y fomentaron en gran medida el desarrollo de la máquina de moldeo por inyección, que se convirtió en el principal medio de procesamiento de los materiales termoplásticos derivados de la celulosa²¹. Tras la 1ª Guerra Mundial las disoluciones de acetato de celulosa se utilizaron para hilar fibras, y se comercializaron como *rayon de acetato*.

El *acetato de celulosa* experimenta la misma susceptibilidad a la degradación por humedad que el *nitrato de celulosa*. La hidrólisis por humedad atmosférica libera ácido acético que catalizará otras reacciones de degradación hidrolítica. El olor del ácido acético se reconoce fácilmente cuando el material se degrada y normalmente este fenómeno se acompaña de la presencia de eflorescencias superficiales, si bien el material generalmente no se agrieta tanto como el nitrato de celulosa. Algunos de los primeros materiales contenían ácido residual que ha provocado la degradación prematura del material (MORGAN, 1991; pp. 23-24).

Los plásticos de *acetato de celulosa* generalmente contienen una gran proporción de plastificante líquido que migra fácilmente a la superficie y normalmente se pierde. La pérdida de plastificante provoca la contracción del material, pudiendo causar tensiones y agrietamientos. Los objetos huecos y recipientes pierden el plastificante más rápidamente y presentan una mayor tendencia a la distorsión.

En general, se deben establecer las mismas condiciones de almacenaje recomendadas para el *nitrato de celulosa* pero, dada su susceptibilidad a la pérdida de plastificante, el *acetato de celulosa* no debe ser almacenado bajo condiciones de ventilación tan altas como las del *nitrato de celulosa* y no se deben envolver en materiales muy absorbentes. Se recomienda un ligero envoltorio de tisú de una capa (MORGAN, 1991; pp. 23-24).

Derivados proteicos

Los *plásticos de caseína* aparecieron por primera vez a finales del siglo XIX; el material de partida es la *caseína*, principal proteína de la leche, que precipita a través de la acción de la *renina*²². Aunque el material así obtenido podía ser moldeado bajo la acción de calor moderado y presión, sólo fue tras el descubrimiento de la reacción de endurecimiento de esta proteína con el *formaldehído*, cuando se convirtió en un material adecuado para su manufactura y comercialización.

Como consecuencia de la reacción que tiene lugar, se convierte en un material duro, resistente al agua y a los ácidos; otra interesante característica es su capacidad de absorber colorantes de forma fácil y uniforme, lo que permite su obtención en una amplia variedad de colores y tonos.

Este proceso fue descubierto por los alemanes G. Kriche y A. Spittler, basándose en las primeras expe-

riencias de Spittler²³. La patente alemana se obtuvo en 1899 y la americana en 1900 (KAUFMAN, 1963; p. 56). Su producción comenzó en 1904 y se comercializó como *Galatita o cuerno sintético*²⁴.

Al principio se utilizó para remplazar al cuerno y otros materiales de origen natural similares; asimismo, y debido a sus escasos gastos de producción, se empleó como sustituto del celuloide. Además, y a diferencia de éste, podía ser tratada con agentes artificiales de coloración, por lo que fue muy utilizada para el diseño de joyas, ya que permitía la imitación de materiales naturales como el carey y el jade. Destacó por su amplia variedad de colores y efectos, especialmente por sus efectos perlados. Se destinó principalmente para fabricar botones, hebillas, y plumas estilográficas. Los botones y hebillas normalmente estaban teñidos en superficie, y a veces se llevaban a cabo otras operaciones mecánicas para dejar visibles zonas del color original, con lo que se producían efectos bicolores²⁵. También son muy conocidas las imitaciones de mármol y piedra logradas con la *galatita*. Debido a sus interesantes propiedades este material sigue siendo utilizado en la actualidad.

El problema principal de la conservación de los plásticos de *caseína* está relacionado con la pérdida de humedad. El agua es utilizada en la manufactura de los plásticos de *caseína* y actúa como plastificante. El completo secado causa contracción y agrietamiento, mientras que la reabsorción producida por condiciones de humedad alta provoca el hinchamiento del material. La alternancia de ambos efectos provoca que la superficie del material se vea cubierta con una fina red de grietas que gradualmente se expanden y propagan. La luz solar provoca oxidación y amarillea-

miento, e incrementa su susceptibilidad al agrietamiento así como deshidratación.

Por todo lo anterior, para su buena conservación, resulta imprescindible evitar condiciones que hagan fluctuar los valores de humedad y temperatura, debiendo prevenir que los plásticos de *caseína* se deshidraten por completo.

También se ha observado que los artículos de *caseína* que han sido frecuentemente manipulados, como los cepillos o los espejos de mano, muestran un agrietamiento más severo, probablemente agravado por la acidez presente en la transpiración.

En términos generales se puede afirmar que para la correcta conservación de estos materiales deben reunirse las mismas condiciones de almacenaje que se recomiendan para los objetos de madera.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la Beca de Postgrado de Formación de Personal Investigador (ref. AP99) concedida por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (Dirección General de Enseñanza Superior e Investigación Científica) al amparo del Programa Sectorial de Formación de Profesorado Universitario y Personal Investigador. También queremos expresar nuestro agradecimiento a C.J. Williamson (Plastic Historical Society) por su aportación de documentación fotográfica y especialmente a Rhys Lyons (British Patent Office) por su inestimable ayuda.

Bibliografía

- ACADEMIE DES SCIENCES: *Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences*. Tomo 98. Gauthier-Villars. París (1884).
- BAWDEN, J.: *Arte y Artesanía con Papel Maché*. Anaya. Madrid (1991).
- BLANK, S.: 'An introduction to Plastics and Rubbers in Collections'. *Studies in Conservation*, 35, (1990) pp. 53-63.
- CHAILLEY, J.: *La Quinzaine Coloniale*. Paul Dupont. París (1913).
- CHAMBERS (ed.): *Diccionario Científico y Tecnológico*. Omega. Barcelona (1979).
- CHEVALIER, M. (dir.): *L'exposition Universelle de 1862 à Londres. Rapports des Membres de la section française du Jury International*. Imprimerie centrale des chemins de fer. París (1862).
- CLAY, H.: *Manufacture of Panels*. Patente GB N° 1027. 15 de Marzo de 1773.
- COMMISSION FRANÇAISE SUR L'INDUSTRIE DES NATIONS: *L'exposition Universelle de 1851*. Imprimerie Impériale. París (1858).
- DIDEROT, M.: *Encyclopedie ou Dictionnaire raisonné des Sciences, des Arts et des Métiers*, IV. Chez Briasson, David l'ainé, Le Breton, Durand. París (1753).
- DUPUY, E.: *Cours de Pharmacie*. L. Bataille. París (1895).
- EISENTRAGER, K.; DRUSCHKE, W.: *Acrylic Adhesives and Sealants. Handbook of Adhesives*. Van Nostrand Reinhold. Nueva York (1977).
- FIGUIER, L.: *L'année Scientifique et Industrielle*. L. Hachette. París (1863).
- FIGUIER, L.: *Les Merveilles de l'Industrie ou Description des Principales Insutries Modernes*. Jouvett. París (1873).
- FREMY, E.; TERREIL, A.: *Le Guide du Chimiste*. G. Masson. París (1885).
- GERHARDT, C.: *Traité de Chimie Organique (suite la Chimie de Berzelius)*. Chez Firmin Didot Libraires. París (1854).
- GERHARDT, C.: *Traité de Chimie Organique IV*. Chez Firmin Didot Libraires. París (1856).
- GETTENS, R.J.; STOUT, G.L.: *Painting Materials. A Short Encyclopedia*. Dover Publications. New York. (1966).
- GOODYEAR, C.: *Improvement in india-rubber fabrics*. Patente EEUU N° 3,633. 15 de Junio de 1844.
- HAWLEY, G.G.: *Diccionario de Química y Productos Químicos*. Omega. Barcelona (1975).
- HORIE, C.V.: *Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings*. Butterworths. London (1994).

- HUFNAGL, F. (ED.): *Plastics+Design*. Arnoldsche. Stuttgart (1998).
- HYATT, J.W.: *Improvement in compositions for billiard-balls and other articles*. Patente EEUU N° 76,765. 14 de Abril de 1868.
- HYATT, J.W.: *Improved molding composition to imitate ivory and other substances*. Patente EEUU N° 88,633. 6 de Abril de 1869.
- HYATT, J.W.; HYATT, I.S.: *Improved method of making solid collodion*. Patente EEUU N° 91,341. 15 de Junio de 1869.
- HYATT, J.W.; HYATT, I.S.: *Improvement in treating and molding pyroxiline*. Patente EEUU N° 105,338. 12 de Julio de 1870.
- JAMIN, J. C.: *Cours de Physique de l'école Polytechnique III. Cours de Optique*. Gauthier-Villars. París (1887).
- KAUFMAN, M.: *The first Century of Plastics: Celluloid and its sequel*. The Plastics and Rubber Institute. London (1963).
- MORGAN, J.: *Conservation of Plastics*. Plastics Historical Society. London (1991).
- NEWPORT, R.: *Plastics Antiques: An Exhibition of Plastics Consumer Products from 1850s to the 1950s*. British Industrial Plastics Limited. England (1976).
- PARKES, A.: *Improvements in the use of collodion in photography*. Patente BP N° 1123. 13 de Mayo de 1856.
- PARKES, A.: *An improvement in preparing materials for, and in waterproofing and coating woven and other fabrics, paper, leather, and other substances*. Patente BP N° 1125. 13 de Mayo de 1856.
- PARKES, A.: *Improvements in manufacturing compounds of gun cotton and other vegetable substances similarly prepared, also in the preparation of castor and cotton oils and gum ballata to be used with or separate from such compounds*. Patente BP N° 2675. 28 de Octubre de 1864.
- PARKES, A.: *Improvements in the manufacture of parkesine or compounds of pyroxyline, and also solutions of pyroxyline, known as collodion*. Patente BP N° 1313. 11 de Mayo de 1865.
- PARKES, A.: *Improvements in the manufacture of parkesine or compounds of pyroxyline, and in the production of imitation of ivory and pearl*. Patente BP N° 2709. 19 de Octubre de 1866.
- PARKES, A.: *Improvements in the manufacture of parkesine or compounds of pyroxyline to render such materials more suitable for making billiard balls, and for other purposes*. Patente BP N° 1614. 16 de Mayo de 1868.
- PARKES, A.: *Improvements in preparing compounds of xyloidine or gun cotton, and in the apparatus employed*. Patente BP N° 3163. 8 de Diciembre de 1865.
- PIERSON, W.H.: *Improved plastic compound made from vegetable fibers*. Patente EEUU N° 63,267. 28 de Mayo de 1867.
- RAY, G.W.: *Improved water-proof collar and cuff*. Patente EEUU N° 48,239. 13 de Junio de 1865.
- REILLY, J. A.: "Celluloid objects: their chemistry and preservation". *Journal of American Institute for Conservation*, 30, (1991), pp. 145-162.
- ROFF, W.J.; SCOTT, J.R.: *Fibres, Films, Plastics and Rubbers*. Butterworths. London (1971).
- SELWITZ, C.: *Cellulose Nitrate in conservation*. The Getty Conservation Institute. California (1988).
- SHASHOUA, Y.; BRADLEY, S.M.; DANIELS, D.: 'Degradation of Cellulose Nitrate Adhesive'. *Studies in Conservation*, 37, (1992), pp. 113-119.
- SHMIDT, R.: *Le Développement des Armes a Feu et autres Engins de Guerre*. Chez Tanera. París (1870) pp. 212-214.
- STEWART, R.; LITTLEJOHN, D.; PETHRICK, R.; TENNENT, N.; QUYE, A.: 'Degradation Studies of Cellulose Nitrate Plastics'. *From Marble to Chocolate: The Conservation of Modern Sculpture*. Heuman, J. (ed.). London (1995).
- TENNENT: 'An Introduction to Polymer Chemistry Relevant to Plastics Collections'. *Modern Organic Materials*. Scottish Society for conservation and restoration. Edimburg (1988) pp. 3-9.
- VAN DER REYDEN, D.; WILLIAMS, D.: 'The Technology and Conservation treatment of a 19th Century "Papier-Mâché" Chair'. *Preprints of the AIC 14th Annual Meeting*. Chicago (1986) pp. 125-146.
- VIAN, A.: *Introducción a la Química Industrial*. Reverté. Barcelona (1994).
- WALTON, F.: *Improvements in the manufacture of varnish, and in treating oils, also in the application of products obtained therefrom*. Patente GB N° 209. 23 de Julio de 1860.
- WALTON, F.: *Improvements in the manufacture of varnishes applicable to the waterproofing and coating of fabrics and other uses*. Patente GB N° 2440. 30 de Septiembre de 1861.
- WALTON, F.: *Improvements in the manufacture of fabrics for covering floors and other surfaces, and in the apparatus employed therein*. Patente GB N° 1037. 25 de Abril de 1863.
- WALTON, F.: *Improvements in the manufacture of floor cloths and coverings and similar fabrics, and in pavements*. Patente GB N° 3210. 19 de Diciembre de 1863.
- WALTON, F.: *Improvements in the manufacture of floorcloth, and in apparatus employed therein*. Patente GB N° 3252. 15 de Diciembre de 1865.
- WATTS, H.: *A dictionary of Chemistry and the allied branches of other sciences*. Longmans, Green and Co. London (1872).
- WILES, D.M.: 'Changes in Polymeric Materials with Time'. *Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials. Symposium '91*. David W. Grattan (ed.). Canadian Conservation Institute. Ottawa (1993).
- WILLIAMSON, C.J.: '150 years of Plastics Degradation'. *Polymers in Conservation*. Allen, N.S.; Edge, M.; Horie, C.V. (ed.) Cambridge (1992) pp. 1-13.

Notas

1. El caucho es un polímero que también puede tener un origen sintético; la mayor parte del que se emplea en la actualidad tiene esta procedencia.
2. En la actualidad, las gomas utilizadas no presentan este inconveniente, debido a la adición de plastificantes.
3. El *molibdeno* es un elemento de color grisáceo o negro, empleado en la fabricación de lápices y tintas de imprenta.
4. Se trata de un derivado de la celulosa, que entraría dentro del grupo de los polímeros de origen artificial o semisintético.
5. El concepto actual de *polímero* fue introducido por el químico alemán Staudinger en 1920; en principio sus ideas no fueron bien acogidas, pero los numerosos estudios que durante los años posteriores realizó sobre la estructura y propiedades de una serie de polímeros, le permitieron confirmar sus hipótesis, que ya en el año 1930 fueron totalmente aceptadas. El segundo gran responsable de los avances experimentados en la química de los polímeros fue el químico alemán Carothers que durante la década de los años 30 estudió los mecanismos a través de los cuales tiene lugar el proceso de polimerización; estableció la diferencia entre la *poliadición* y la *policondensación*, introdujo el concepto de funcionalidad de los monómeros y su relación con la estructura del polímero formado y sus propiedades.
6. Actualmente, alrededor del 70% de la producción del caucho se utiliza en la fabricación de neumáticos.

7. Otras fuentes mencionan la necesidad de emplear la mitad del peso del caucho en azufre. Ver WATTS, 1872, p. 740.
8. A principios del siglo XX y debido al incremento de su demanda, se planteó la necesidad de sustituir el caucho natural por otro material de características similares, pero de origen sintético. El primer caucho sintético de interés fue obtenido por Hoffman en Alemania y empleado en la 1ª Guerra Mundial. Se obtuvo por polimerización del butadieno y no dio buen resultado. Durante los años 30, Alemania continúa sus investigaciones sobre la polimerización del butadieno; el empleo de sodio como catalizador del proceso permitió obtener el caucho conocido como BUNA. Sin embargo, los mejores resultados se obtuvieron a partir de copolímeros de butadieno y estireno (BUNA-S) o nitrilo acrílico (BUNA-N). Actualmente existe una gran variedad de cauchos sintéticos, que presentan algunas propiedades similares a las del caucho natural; sin embargo, hay que señalar que en conjunto sus propiedades no alcanzan el mismo nivel de comportamiento que el caucho natural. Asimismo, al igual que el caucho natural, para su uso es preciso someterlos al proceso de vulcanización (VIAN, 1994; p. 505)
9. El grado de nitración se controla mediante la presencia de agua, es decir, a partir de la concentración del ácido nítrico y la adición de deshidratantes; como agente deshidratante se emplea ácido sulfúrico concentrado.
10. El máximo grado de nitración supone un 14,15% de contenido en nitrógeno; en el caso del algodón pólvora o piroxilina este contenido es del 13%.
11. Su contenido en nitrógeno puede alcanzar el 11% (*dinitrato de celulosa*).
12. Dado el contexto en el que se está utilizando el término de algodón pólvora y las propiedades de solubilidad que se le atribuyen, en realidad el autor se está refiriendo al nitrato de celulosa de menor grado de nitración (*mono, dinitrato de celulosa*)
13. Los plastificantes son compuestos orgánicos que se añaden a un polímero para facilitar su procesamiento y modificar la elasticidad y flexibilidad del producto final.
14. La *parkesina* puede considerarse como precursora del celuloide. En la bibliografía en castellano también se encuentra como *parquesina*.
15. El *xylonite* se empleó para obtener recubrimientos, películas y como material de moldeo.
16. El impulso a la obtención de este material fue debido a una empresa americana que en 1860 convoca un premio para conseguir un sustituto del marfil, material que en aquella época se empleaba para fabricar las bolas de billar. Como curiosidad hay que indicar que Hyatt no logró el premio.
17. A este respecto, destacar que cuando se utiliza como barniz protector de metales, puede provocar su corrosión a largo plazo por formación de los correspondientes nitratos.
18. Los efectos de la acidez generada se ponen de manifiesto sobre los restantes objetos de nitrato de celulosa o sobre los contenedores metálicos.
19. Así, durante la 1ª Guerra Mundial fue utilizado en la fabricación de aeroplanos, concretamente como laca para proteger y endurecer las alas de lona.
20. Los plastificantes tradicionalmente utilizados con el *nitrato de celulosa*, *alcanfor* y *aceite de castor*, no son compatibles con el acetato de celulosa.
21. Más tarde aparecieron otros materiales similares, *butirato acetato de celulosa*, *propionato acetato de celulosa* y *propionato de celulosa*, que eran en alguna medida más resistentes y presentaban mejor comportamiento frente a la humedad. En general, presentan propiedades y medidas de conservación análogas.
22. *Renina*: Enzima secretada por las glándulas del estómago que provoca la coagulación de la leche. Tiene un poder de coagulación de 25.000 veces su peso en leche. Se presenta como polvo blanco o amarillento, gránulos o escamas y es ligeramente higroscópico. Soluble parcialmente en agua y alcohol diluido (HAWLEY, 1975).
23. Como la mayoría de los polímeros artificiales de aquella época, la *galatita* fue obtenida de forma accidental. Según se cuenta, parece ser Spitteler descubrió su proceso de obtención cuando su gato derramó un frasco de formaldehído sobre su bol de leche.
24. También denominado comercialmente *Erinoid*.
25. Debido a que la *galatita* y el *celuloide* fueron utilizados para aplicaciones similares y en colores parecidos, estos materiales habitualmente se confunden. Generalmente, los artículos de *galatita* han sido fabricados mecánicamente a partir de láminas gruesas, mientras que en el caso del *celuloide*, son más usuales las láminas delgadas termomoldeadas. Es importante diferenciar ambos materiales, ya que requieren condiciones de almacenaje diferentes.